

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-197221

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I.	技術表示箇所
C 2 2 F 1/18		H		
C 2 2 C 5/04				
14/00		Z		
19/03		A		
C 2 2 F 1/10		G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-352720

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 堀川 宏

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 植木 達彦

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 松原 和男

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 河野 茂夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 Ni-Ti-Pd系形状記憶合金素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 Ni-Ti-Pd系形状記憶合金素子の加工性を良くし、かつ高温における回復ひずみの大きい素子が得られるようにしたこと。

【構成】 図1に示すNi-TiおよびPdの三元合金組成図において、A、B、CおよびDで示す点の成分が原子%で

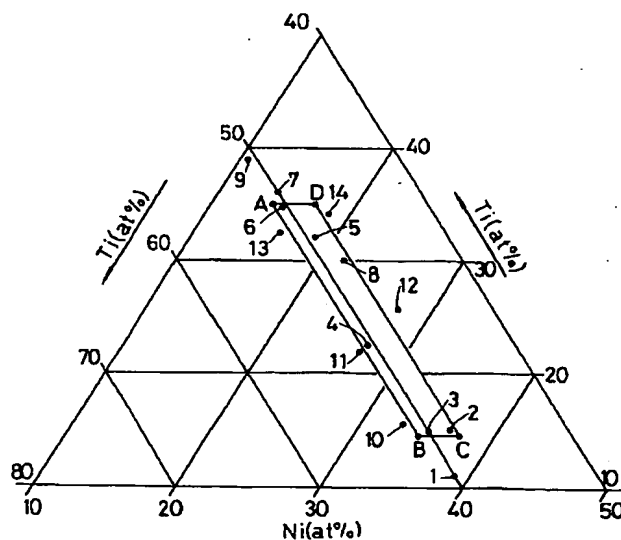
A: Ni 14.0%、Ti 51.0%、Pd 35.0%

B: Ni 34.5%、Ti 51.0%、Pd 14.5%

C: Ni 37.5%、Ti 48.0%、Pd 14.5%

D: Ni 17.0%、Ti 48.0%、Pd 35.0%

で囲まれた領域内にあるNi-Ti-Pd系合金の鋳塊を、500～840℃の温度で熱間加工した後、焼鈍と冷間加工を繰り返し、最終の冷間加工率を10～40として冷間加工を行うことを特徴とするNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 図1に示すNi-TiおよびPdの三元合金組成図において、A、B、CおよびDで示す点の成分が原子%で

A: Ni 14.0%, Ti 51.0%, Pd 35.0%

B: Ni 34.5%, Ti 51.0%, Pd 14.5%

C: Ni 37.5%, Ti 48.0%, Pd 14.5%

D: Ni 17.0%, Ti 48.0%, Pd 35.0%

で囲まれた領域内にあるNi-Ti-Pd系合金の鋳塊を、500～840℃の温度で熱間加工した後、焼鈍と冷間加工を繰り返し、最終の冷間加工率を10～40%として冷間加工を行うことを特徴とするNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、100℃以上の高温域でひずみ量で2%以上の形状回復をする形状記憶合金を用いた素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】原子%で1対1近傍のNi-Ti合金は高温相の母相状態で立方晶構造をとり、これを冷却するとマルテンサイト変態温度で変態して単斜晶構造のマルテンサイト相となる。形状記憶効果を期待する場合は、まさにこの変態による結晶構造の変化による、形状回復現象を利用する。その形状回復率は、ひずみ量で5%近くもあり、これを利用して、感温動作する素子として、家電や自動車などの分野に広く応用されている。しかし、Ni-Ti合金の場合は、変態温度の高温側の限界が、100℃付近である。そのため、機器を構成する有機物が溶ける温度を感知する動作素子や、さらにSn-Pdのようなハンダが溶ける温度に対する感温動作素子としては、Ni-Ti合金は使用できなかった。一方、Ni-Ti-Pd系形状記憶合金でPdが50at%の範囲で、500℃近い高温に変態温度があり、形状記憶効果を示すことは特公平4-63139号公報において公知である。しかしNi-Ti-Pd系合金は加工性が悪く、また感温動作素子等に実際に使用する場合は、少なくとも2%以上の形状回復ひずみが必要であるが、高温において、2%以上の形状回復ひずみを有するNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子は得られていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題について検討の結果なされたもので、加工性が良く、かつ100℃以上の高温において、ひずみ量で2%以上の形状回復を示すNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子が得

られる製造方法を開発したものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、図1に示すNi-TiおよびPdの三元合金組成図において、A、B、CおよびDで示す点の成分が原子%で

A: Ni 14.0%, Ti 51.0%, Pd 35.0%

B: Ni 34.5%, Ti 51.0%, Pd 14.5%

C: Ni 37.5%, Ti 48.0%, Pd 14.5%

D: Ni 17.0%, Ti 48.0%, Pd 35.0%

で囲まれた領域内にあるNi-Ti-Pd系合金の鋳塊を、500～840℃の温度で熱間加工した後、焼鈍と冷間加工を繰り返し、最終の冷間加工率を10～40%として冷間加工を行うことを特徴とするNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子の製造方法である。

【0005】

【作用】本発明において対象とする合金の組成を上記のように限定したのは、後述する実施例に基づき熱間、冷間加工性と動作温度および2%以上の形状回復ひずみ量との関係により決定したもので、図1にその合金組成範囲を示す。この組成図において、点ABよりNi組成の低い側、CDよりNi組成の高い側は、破断までの伸びが小さく、冷間の加工性が劣り、工業的ではない。ADより、Pd濃度が高い方では、形状回復ひずみ量が感温動作素子として使う場合に低すぎる。BCより、Pd濃度が低い方では、高温用の感温動作素子として、動作する温度が100℃未満である。したがって、ABCDで囲った範囲が最適である。

【0006】また熱間加工の温度を500～840℃としたのは、500℃より低い温度では割れが入り易く加工できないからであり、また840℃より高い温度では鋳塊の表面に多数のひび割れが生じるからである。さらに焼鈍と冷間加工を繰り返し、最終の冷間加工率を10～40%とするのは、10%以上の冷間加工を施すことにより、回復ひずみが格段に向上するからであるが、40%より高いと割れが生じ、加工できないためである。なお合金の溶解は、通常のアーク溶解、高周波真空溶解が適用でき、得られた鋳塊は、常法により均質化熱処理を施し熱間圧延する。また冷間加工の間に行う焼鈍は、500～840℃で行うことが望ましい。

【0007】

【実施例】以下に本発明の一実施例について説明する。

(実施例1) 本実施例では合金組成と冷間加工性について実験した。アーク溶解にて表1に示すNi-Ti-Pd合金を作製した。均質化熱処理後、750℃において熱間圧延を1.2mmの板厚まで行った。この板から試験片を取り出し、引張り試験により破断伸びを測定し

た。さらに、冷間の圧延を行った。減面加工率15%の冷間圧延後、割れが入ったサンプルを“×”入らなかったサンプル“○”で評価した。これらの結果を表1に併

記した。また組成について図1に示した。

【0008】

【表1】

	サンプル No.	組 成 (at%)			伸 び (%)	冷 間 加工性
		Ni	Ti	Pd		
本 発 明 例	1	39.0	50.0	11.0	40	○
	2	36.9	48.1	15.0	21	○
	3	35.5	49.8	14.7	34	○
	4	27.0	50.5	22.5	33	○
	5	18.5	49.5	32.0	28	○
	6	15.0	50.3	34.7	33	○
	7	14.0	50.0	36.0	36	○
	8	21.6	48.4	30.0	25	○
	9	10.5	50.5	39.0	36	○
比 較 例	10	33.0	51.5	15.5	9	×
	11	26.8	51.2	22.0	14	×
	12	27.5	47.0	25.5	6	×
	13	16.0	51.5	32.5	8	×
	14	19.5	47.5	34.0	11	×

【0009】表1および図1から明らかなように、No. 1～No. 9はいずれも冷間加工性が良い。これに対し、ABよりNi組成の低濃度側のNo. 10, 11, 13と、CDよりNi組成の高濃度側のNo. 12, 14は冷間の加工性が悪く、工業用の材料としては好ましくない。

【0010】（実施例2）本実施例ではPd濃度と変態点（Af）および形状回復ひずみについて実験した。表1中に示した合金のうち、割れなかったサンプルに関して、0.8mmまで焼鈍・冷間加工を繰り返し、最終の冷間圧延の減面加工率を20%として圧延した。得られた板から、幅1.0mmの短冊状の試験片を切りだし、

500℃1時間の熱処理を行った。変態点（Af）は、20mg±4mgの試験片を切りだし、DSC法によって測定した。形状回復ひずみは、引張り試験機により測定した。ひずみ量はストレイン式の伸び計を用いて精密に測定した。恒温炉によって（Af-40）℃に制御した試験片を、ひずみ量5%まで変形し、荷重を除荷した後、（Af+50）℃まで加熱し、回復ひずみを測定した。その時に得られる荷重-ひずみ曲線の一例を図2に示す。また測定結果を表2に示す。

【0011】

【表2】

サンプル No.	組 成 (a t %)			A f (℃)	5%変形、加熱後の 形状回復ひずみ (%)
	N i	T i	P d		
1	39.0	50.0	11.0	85	4.3
2	36.9	48.1	15.0	105	4.1
3	35.5	49.8	14.7	102	4.1
4	27.0	50.5	22.5	155	3.8
5	18.5	49.5	32.0	254	3.6
6	15.0	50.3	34.7	315	2.3
7	14.0	50.0	36.0	352	1.8
8	21.6	48.4	30.0	222	3.6
9	10.5	50.5	39.0	411	1.4

【0012】表2より明かなように、No. 1はA fが100℃より低く、No. 7およびNo. 9は形状回復ひずみが2%より低い。以上の結果より、100℃以上の変態温度は、図1中、BCよりPd高濃度側の必要がある。また、形状回復ひずみは、感温動作素子として少なくとも2%以上必要であるので、この組成は、図1中、ADより低Pd濃度側の必要があることが判る。したがって、前記の実施例1で行った冷間加工性は良好であったNo. 1、No. 7およびNo. 9は本発明の対象外となる。

【0013】（実施例3）本実施例では熱間加工性について実験した。サンプルNo. 3とNo. 5の合金を均質化処理後、厚さ10mmの形状に切りだし、表3中に示す温度で、熱間圧延性を評価した。圧延のロール間隔を7mmにして、450℃～900℃の間で15分間保持した後、炉から取り出した直後、圧延機に通した。その時のサンプルの状況を表3に併記した。

【0014】

【表3】

熱間加工温度 (℃)	サンプル No. 3	サンプル No. 5
450	中央部に割れ	中央部に割れ
500	圧延可能	圧延可能
600	圧延可能	圧延可能
700	圧延可能	圧延可能
800	圧延可能	圧延可能
840	圧延可能	圧延可能
880	表面に多数ひびが生じる	圧延可能
920	表面に多数ひびが生じる	表面に多数ひびが生じる

【0015】表3から明かなように450℃では、いずれの合金も中央から割れが入り、加工が不可能であった。高温では、No. 3の試料で880℃以上、No. 5の試料で920℃以上において、表面に圧延方向に直角的な線状の割れが多数生じる。したがって、熱間加工は500℃～840℃が良い。

【0016】（実施例4）本実施例では冷間加工率と形状回復ひずみについて実験した。実施例1と同様に作製した、No. 4の合金の、熱間圧延後の板厚1.2mmの板材を、750℃20分間焼鈍した。その後、表4に示す減面率で、冷間圧延を行った。その板材から、短冊状の試験片を作製し、500℃1時間の熱処理を行い、実

施例2と同様の形状回復ひずみの測定を行った。その結果を表4に併記した。

【0017】

【表4】

冷間加工率 (%)	5%変形、加熱後の形状回復ひずみ (%)	備 考
0%	2.1	加工可
10%	2.2	加工可
15%	3.6	加工可
20%	3.8	加工可
40%	4.2	加工可
45%	—	加工不可

【0018】表4から明らかなように、加工率が15%以上になると、形状回復ひずみが格段に良くなることがわかる。また、45%では、サンプルが割れてしまい、加工が不可能である。したがって形状回復ひずみ向上のための冷間加工率は10～40%が適当である。

【0019】(実施例5) 本実施例では高温における素子の動作について実験した。表1中に示した合金のうち、No. 4の試料を、750℃の熱間加工後、0.8mmまで焼鈍・冷間加工を繰り返し、最終の冷間圧延の減面加工率を20%とした。得られた板から、幅5.0mmの短冊状の試験片を切りだし、300℃1時間の熱処理を行った。これを、室温で長手方向に5%のひずみを与えた後、100mmの長さで切断した。この試料を用いて、図3のような装置を作製した。この装置はNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子1が形状を回復すると長手方向に収縮し、2mm収縮したところで接点2が圧縮コイルばね3に押されて接触し、ランプ4が点灯する感温装置である。室温から徐々に温度を上昇させた結果、160℃において、形状記憶合金素子1が収縮し、ラン

プ4が点灯した。このように、本発明に係る形状記憶合金素子が、100℃以上の温度で、動作することが確認された。

【0020】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、加工が容易で、かつ高温における回復ひずみの大きいNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子が得られるもので、工業上顕著な効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るNi-Ti-Pd系三元合金の組成を示す図

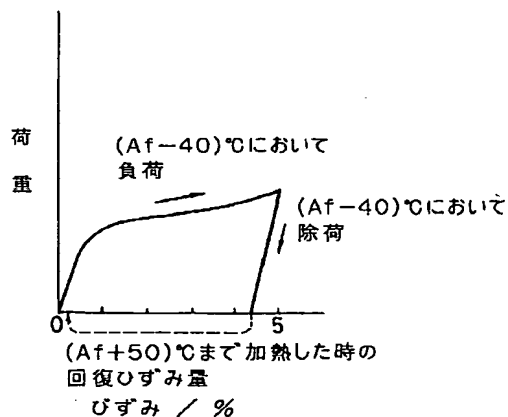
【図2】本発明の一実施例に係るNi-Ti-Pd系形状記憶合金素子の荷重-ひずみ曲線図

【図3】本発明の一実施例で使用する感温装置の概略図

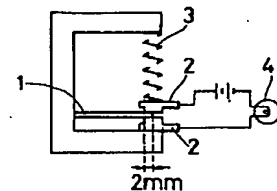
【符号の説明】

- 1 Ni-Ti-Pd系形状記憶合金素子
- 2 接点
- 3 圧縮コイルばね
- 4 ランプ

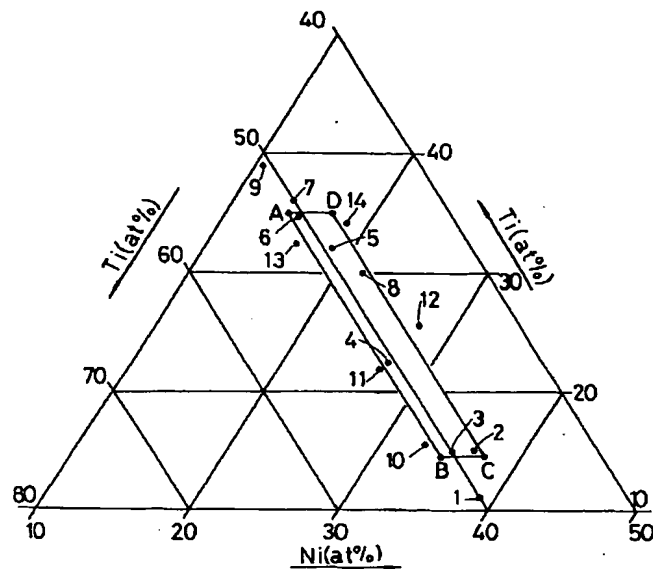
【図2】



【図3】



【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 F 1/14

// C 2 2 K 1:00

(72) 発明者 水戸瀬 賢悟

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古
河電気工業株式会社内